

# 不飽和二塩基酸誘導体の合成, 重合に関する研究 (第5報)

マレアミン酸エステル類の合成, 重合について

山田正盛<sup>\*</sup>・高瀬 巖<sup>\*\*</sup>・東郷優之<sup>\*\*\*</sup>・八木原 繁之<sup>\*\*\*\*</sup>

## Syntheses and Polymerization of Unsaturated Dibasic Acid Derivatives (V) Syntheses and Polymerization of Maleamic Acid Esters

Masamori YAMADA, Iwao TAKASE, Masayuki TOGO, Shigeyuki YAGIHARA

Ethyl  $\beta$ -oxyethylmaleamate and N,N bis ( $\beta$ -oxyethyl) ethylmaleate were prepared by the reaction of diethylmaleate with mono- and diethanolamine.

Bis ( $\beta$ -oxyethyl) maleamic acid was also prepared from maleic anhydride and diethanolamine in acetone.

Ethyl  $\beta$ -oxyethylmaleamate and N,N bis ( $\beta$ -oxyethyl) ethylmaleate did not homopolymerize under the conditions employed, but do copolymerize with styrene. Incorporation of maleamic acid ester was low in the copolymer.

It is concluded that the N-alkyl maleamic acid esters exhibit polymerization reactions similar to other 1, 2-disubstituted ethylenes.

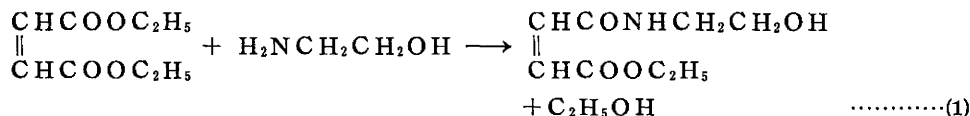
### 1 緒 言

無水マレイン酸とアルキルあるいはアリルアミンとの反応からいろいろのマレアミン酸が得られ、これの脱水環化によるマレイミド誘導体の合成および重合に関する研究はこれまでにいくらか報告されている<sup>(1),(2)</sup>。一方マレアミン酸およびその誘導体の重合に関する研究は極めて少ない<sup>(2)</sup>。著者らはこの方面の研究をめざしているのであるが、今回は無水マレイン酸とアミノアルコール類との反応からいくつかのマレアミン酸およびそのエステルを合成し、これらの重合性について検討した。これらのマレアミン酸誘導体はいずれも新化合物であるが粘稠性な半固体であるため再結晶、普通の減圧分留などで精製することは不可能であり乾燥も極めて困難であった。したがって今回は試料の純度にいくらかの不安があったが、とりあえず重合実験のモノマーとして使用し、大略の傾向を知ることにした。

### 2 実験および結果

#### 2・1 エチル $\beta$ -オキシエチルマレアメートの合成

マレアミン酸のエステルを得る方法を常法によりいろいろ検討した結果 W. H. Rauscher ら<sup>(3)</sup>の飽和二塩基酸エステルから出発する方法を不飽和二塩基酸エステルに適用し、式(1)のごとくジエチルマレエートとモノエタノールアミンとの置換反応を行なった。



\* 教授 \*\* 文部技官 \*\*\* 学生 (現在東洋レーヨンKK) \*\*\*\* 学生 (現在日本レイヨンKK)

この際エタノールアミンを完全に反応させるためにジエチルマレエートをエタノールアミンの1.5倍量使用した。すなわちジエチルマレエート25.8g (0.15モル) を200ml の三口フラスコにとり50°Cに加熱、かくはんしながら、これに滴下ロートからエタノールアミン6.2g (0.1モル) を少量ずつ約1時間かかつて滴下した。その後さらにかくはん、加熱を続け、ときどき反応溶液のアルカリ性を調べながらエタノールアミンが完全に反応し終るのを見定めた。反応時間は約6時間であった。反応終了後未反応のジエチルマレエートおよび副生したアルコールを除くために石油エーテルでくり返し洗浄し、減圧乾燥した。前出の文献による飽和二塩基酸の場合には反応は容易にすすみ、再結晶可能な固体生成物を高収率で得たようであるが、著者らの不飽和二塩基酸の場合には反応は進みにくく、既記のように粘稠性半固体を低収率で得たにすぎなかった。セミミクロケルダール法による窒素分析ならびにケン化価の測定を行なって確認した結果を表1に示す。

## 2・2 エチルβ-オキシエチルマレア メートの単独重合

エタノールを溶媒とし開始剤としてアゾビスイソプロクロニトリル（以下AIBNと略称）をエチルβ-オキシエチルマレアメートに対し1.0% 用い窒素置換をした直径17mmの硬質ガラス封管中で80°Cに25時間加熱したが、ほとんどポリマーの生成は認められなかった。これはモノマーの構造から見て立体効果などによりほとんど重合性を示さないものと考える。

## 2・3 エチルβ-オキシエチルマレア メートとスチレンの共重合

単独重合しないエチルβ-オキシエチルマレアメートもスチレンとようやく共重合することが予備実験の結果わかったので、つぎに示すごとく系統的な共重合実験を行なった。

ベンゼンを溶媒としAIBNを開始剤としていろいろの濃度組成のエチルβ-オキシエチルマレアメート〔M<sub>1</sub>〕とスチレン〔M<sub>2</sub>〕との共重合を行なった。10% 付近の低重合率のコポリマーについてセミミクロケルダール法による窒素分析を行なってその組成を定めた。分析に用いたコポリマーはベンゼン-エタノール系で再沈殿精製した。また共重合反応生成物をベンゼン-エタノール系で分別沈殿を行ない2つのフラクションを得た。これらの窒素分析を行ないその値が両者よく一

表1 エチルβ-オキシエチルマレアメートの分析および性質

構 造 式	$\begin{array}{c} \text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \parallel \\ \text{CHCOOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	
分 子 量	187.2	
N(%)	{ 計 算 値	7.48
	{ 実 験 値	7.43
ケン化価	{ 計 算 値	299.7
	{ 実 験 値	263.4
性 状	淡黄色透明粘稠体	
溶 解 性	可溶 エーテル, クロロホルム, エタノール, アセトン	
	不溶 石油エーテル	

表2 エチルβ-オキシエチルマレアメート〔M<sub>1</sub>〕—スチレン〔M<sub>2</sub>〕の共重合  
(ベンゼン4ml, AIBN1.0%, 温度70°C, 窒素中)

No	単 量 体				重合時間 (hrs)	重 合 率 (%)	窒素分析 (%)	ポリマー組成 (モル%)	
	[M <sub>1</sub> ]		[M <sub>2</sub> ]					d [M <sub>1</sub> ]	d [M <sub>2</sub> ]
	(g)	(モル%)	(g)	(モル%)					
A 1	1.272	50.0	0.707	50.0	2	8.8	0.91	7.2	92.8
B 1	1.272	65.0	0.381	35.0	9	11.4	1.04	8.3	91.7
C 1	1.272	80.0	0.177	20.0	25	—	—	—	—

致することからスチレンホモポリマーは存在しないことを確めた。共重合の結果を表2に示す。

以上の結果を単独重合の結果と合せ考えて、マレイミド誘導体に比べて<sup>(4),(5)</sup>はるかに重合性の低いことがわかる。なお[M<sub>1</sub>]の多い系のC<sub>1</sub>の実験では重合時間25時間を経てもポリマーの生成が認められなかった。

つぎにモノマー組成 50:50 における時間—重合率の関係を調べた結果を表3および図1に示す。

表3 時間と重合率の関係 [エチルβ-オキシエチルマレアレート 1.272g (6.79×10<sup>-8</sup>モル), スチレン 0.707g (6.79×10<sup>-8</sup>モル), AIBN 1.0%, 温度70°C, 窒素中]

No	重合時間 (hrs)	生成物 (g)	重合率 (%)
A 1	2	0.174	8.8
A 2	4	0.305	15.4
A 3	6	0.433	21.9
A 4	12	0.564	28.6
A 5	24	0.602	30.4
A 6	48	0.592	29.9

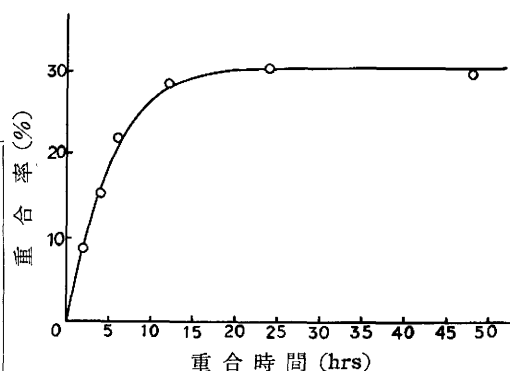
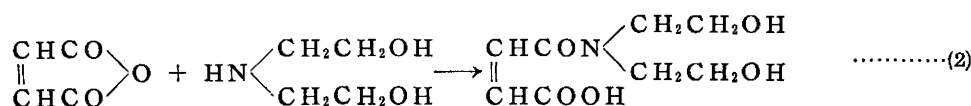


図1 エチルβ-オキシエチルマレアレート—スチレンの共重合

この結果から重合率30%付近で反応が停止するが、これは表2に見るように両モノマーの反応性の差が大きいためであり、他の共重合反応にも見られる例である。

## 2・4 ビス(β-オキシエチル)マレアミン酸の合成

無水マレイン酸とジエタノールアミンとの反応から式(2)のようにビス(β-オキシエチル)マレアミン酸が得られる。



一方無水マレイン酸と第1アミノアルコール類との反応から得られるマレアミン酸類については別に報告する予定であるが<sup>(6)</sup>, ビス(β-オキシエチル)マレアミン酸の合成も上記の第1アミノアルコールとの反応に準じた方法で行なった。すなわち、無水マレイン酸、ジエタノールアミンの各0.5モルをそれぞれ150mlのアセトンに溶解し、この両溶液を2つの滴下ロートから同時にアセトン100mlを入れた1lの四ツ口フラスコ中へ滴下し、かくはんしながら反応させた。約2時間で滴下を終了し、その後さらに2時間かくはんを続けた。反応温度は20~25°Cに保った。反応終了後フラスコ底部に生成した黄色粘稠物をメタノールでうすめ、多量のアセトン中にかきまぜながら滴下して再沈殿させた後、アセトンで数回洗浄、精製して40°Cで長時間減圧乾燥した。ついで酸価の測定ならびに元素分析を行なって確認した。結

表4 ビス(β-オキシエチル)マレアミン酸の分析および性質

構造式	$\begin{array}{c} \text{CHCON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \\ \parallel \\ \text{CHCOOH} \end{array}$
収率 (%)	73~75
C (%)	$\begin{cases} \text{計算値} & 47.29 \\ \text{実験値} & 47.84 \end{cases}$
H (%)	$\begin{cases} \text{計算値} & 6.45 \\ \text{実験値} & 7.08 \end{cases}$
N (%)	$\begin{cases} \text{計算値} & 6.89 \\ \text{実験値} & 6.85 \end{cases}$
酸価	$\begin{cases} \text{計算値} & 276.1 \\ \text{実験値} & 109.2 \end{cases}$
屈折率 $n_D^{25}$	1.5190
性状	淡黄色粘稠体, 吸湿性
溶解性	易溶 水, メタノール 溶 エタノール, ジメチルスルホオキシド 不溶 アセトン, エーテル

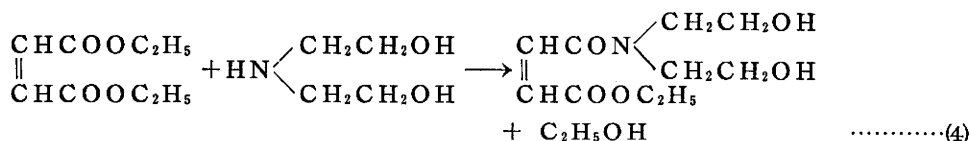
果を表4に示す。

表中の酸価が計算値よりもはるかに小さいのは式(3)のごとく窒素の強い塩基性のためカルボン酸の水素との間に水素結合をおこし、酸価測定に用いた0.05N-NaOHでは完全に切断されないためと思われる。なおピリジンを添加して測定した結果は230,1であり計算値にかなり近づく。



## 2・5 N,Nビス (β-オキシエチル) エチルマレエートの合成

N,Nビス (β-オキシエチル) エチルマレエートはさきのビス (β-オキシエチル) マレアミン酸のカルボキシル基を適当な方法でエステル化して得られるが、ここでは式(4)に示すごとくより簡単にジエチルマレエートとジエタノールアミンとの置換反応で合成した。



実験はジエチルマレエート0.26モル、ジエタノールアミン0.25モルをアルコールを留出除去させるための冷却器を付けた100mlの三ツ口フラスコにとり徐々に加熱した。約100°Cで全体が均一溶液となった。さらに加熱して約140°Cに保って反応させるとエタノールが留出して来る。約1.5時間後にジエタノールアミンが完全に反応し終わったので加熱をやめ冷却し、生成した粘稠液体を脱水エーテルで充分洗浄し、ついで長時間減圧乾燥した。窒素分析ならびにケン化価、酸価、エステル価の測定を行なって目的物を確認した。結果を表5に示す。

表5 N,Nビス (β-オキシエチル) エチルマレエートの分析および性質

構 造 式	$\text{CHCON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ $\parallel$ $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	
収 率 (%)	68~70	
N(%)	計算値	6.06
	実験値	6.35
ケ ン 化 価	241.6	
酸 価	2.4	
エステル価	計算値	242.2
	実験値	239.2
性 状	黄色粘稠体、特有の臭気	
溶 解 性	溶 水、アセトン、エタノール 微溶 エーテル、ベンゼン	

## 2・6 N,Nビス (β-オキシエチル) エチルマレエートとスチレンの共重合

エタノールを溶媒とし、開始剤AIBNを用いてN,Nビス (β-オキシエチル) エチルマレエート [M<sub>1</sub>] とスチレン [M<sub>2</sub>] の共重合を行ない生成ポリマーの窒素分析を行なってその組成を求めた。結果を表6に示す。

表6 N,Nビス (β-オキシエチル) エチルマレエート [M<sub>1</sub>] とスチレン [M<sub>2</sub>] の共重合 (エタノール1.0ml, AIBN0.5%, 温度70°C, 窒素中)

No	単 量 体				重合時間 (分)	重合率 (%)	窒 素 (%)	ポリマー組成 (モル%)		粘度* ( $\eta$ sp/c)
	[M <sub>1</sub> ]		[M <sub>2</sub> ]					d [M <sub>1</sub> ]	d [M <sub>2</sub> ]	
	(g)	(モル%)	(g)	(モル%)						
D 1	0.987	25.0	1.333	75.0	30	4.1	1.50	12.9	87.1	—
D 2	0.987	50.0	0.445	50.0	36	3.9	2.69	26.5	73.5	0.35
D 3	0.987	75.0	0.148	25.0	2880	—	—	—	—	—

\* 粘度測定はテトラヒドロフラン溶液中、0.5g/100c.cの濃度で25°Cにてオストワルド粘度計を用いて行なった。

これを見るとさきのエチルβ-オキシエチルマレアレートに比べかなりよい共重合性を示しているが、 $[M_1]$ の多い系では前同様に長時間反応を行なってもほとんどポリマーの生成は認められなかった。したがってN,Nビス(β-オキシエチル)エチルマレエートの単独重合が不可能であることも明らかである。

つぎにモノマー組成 50:50 における時間—重合率の関係を検討した結果を表7ならびに図2に示す。

表7. 時間—重合率の関係 [N,N'-ビス(β-オキシエチル)エチルマレエート 1.622g (0.070モル), スチレン 0.731g (0.070モル), AIBN 0.5%, 温度70°C, 窒素中]

No	重合時間 (hrs)	生成物 (g)	重合率 (%)
E 1	3	0.806	34.3
E 2	6	1.019	43.3
E 3	9	1.210	51.4
E 4	18	1.285	54.6

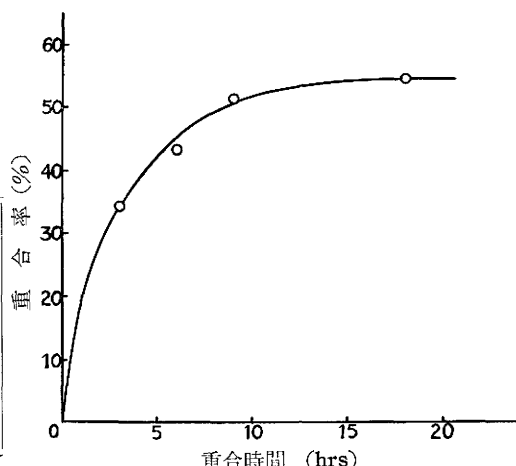


図2 N,N'-ビス(β-オキシエチル)エチルマレエート—スチレンの共重合

エチルβ-オキシエチルマレアレートの場合に比べはるかに高い重合率を示している。これはN-置換物である  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  基が1個の時よりも2個における方がマレイン酸二重結合部の強い  $\delta^+$  をやわらげる働きが大きいため、スチレンとの交媒性が高められたものと考えられる。これと類似の事実はN-置換マレイミドの共重合結果にも見出されている<sup>(5)</sup>。

### 3 考察およびむすび

分子の末端にOH基を含むオキシアルキルマレアミン酸エステルを合成し、その重合、共重合性を検討した。これらのモノマー合成で飽和二塩基酸エステルと不飽和二塩基酸エステルとの間にアミノアルコールとの反応で著しい難易の差があることは説明に苦しむところである。これらの試料の精製が容易でない上にOHによる吸湿性のために乾燥も容易でなく取扱いに困難した。

これらの原因により今回は試料の純度にいくつかの疑問のあったのは遺憾であった。モノマー分子の構造が重合性に如何に影響するか今回のデータだけで論ずるのは早計であるが、ジオキシアルキル誘導体がモノオキシアルキル誘導体に比べて明らかに重合性が高い傾向を示したのはオキシアルキル基の二重結合部に対する影響と見ることができる。これについては今後さらに試料を広くとりあげ定量的な考察を行ないたい。

付記 試料の無水マレイン酸を提供して頂いた荒川林産化学工業KKに深謝する。

### 文 献

- 1) 例えば L. E. Coleman, J. F. Bork, and H. Dunn : J. Org. Chem., **24** 135 (1959)
- 2) L. E. Coleman and J. A. Conrady : J. Polymer Sci., **38** 241 (1959)
- 3) W. H. Rauscher et al : J. Am. Chem. Soc., **70** 438 (1948)
- 4) P. O. Tawney et al : J. Org. Chem., **26** 15 (1961)
- 5) 山田正盛, 高瀬巖 ; マレイミド誘導体の共重合性について, 高分子学会北陸支部研究発表会 (長岡市, 昭和38年11月)
- 6) 山田, 高瀬, 林, 藤井 ; 有機合成化学協会誌に投稿中

(昭和39年9月28日受理)